

SmB6中のEu²⁺, Gd³⁺の常磁性共鳴

著者	小島 健一
号	501
発行年	1976
URL	http://hdl.handle.net/10097/24010

氏名・（本籍）	こ　　じま　　けん　　いち 小　　島　　健　　一
学　　位　　の　　種　　類	理　　学　　博　　士
学　　位　　記　　番　　号	理博第　５０１　号
学　　位　　授　　与　　年　　月　　日	昭和５１年　　９月２８日
学　　位　　授　　与　　の　　要　　件	学位規則第５条第１項該当
研　　究　　科　　専　　攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）物理学第二専攻
学　　位　　論　　文　　題　　目	SmB ₆ 中のEu ²⁺ ，Gd ³⁺ の常磁性共鳴
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　糟　谷　忠　雄　　教　授　石　川　義　和 助　教　授　柳　瀬　　章

論　　文　　目　　次

第一章　序　　論

第二章　常磁性共鳴の概要

２－１　常磁性共鳴の原理

２－２　ブロッホの方程式

２－３　絶縁体中の常磁性イオンの線幅

２－３－１　不均一に広がった線幅

２－３－２　均一に広がった線幅

２－３－３　双極子相互作用による幅

２－４　金属及びVan Vleck 常磁性体中のEPR

－ 交換相互作用とg 値及び線幅 －

２－４－１　Case I

A　　g shift

B 線 幅

C ボトルネック効果

2-4-2 Case II

A g shift

B 線 幅

第三章 実験方法

3-1 常磁性共鳴 (EPR) の測定

3-2 EPR測定装置

3-2-1 マイクロ波ユニットと信号検出回路

3-2-2 電磁石励磁電源

3-3 空洞共振器と温度制御装置

3-4 磁場の強さの測定と g 値の測定

3-5 試料作製

3-5-1 SmB_6 , LaB_6 , SrB_6 の作製

3-5-2 GdB_6 , EuB_6 の作製

3-5-3 常磁性イオンを入れた試料の作製

3-5-4 SmB_6 の化学分析

3-6 帯磁率及び電気抵抗の測定

3-7 比重の測定

第四章 実験結果

4-1 非化学量論的組成と格子定数, 電気抵抗及び帯磁率

4-1-1 SmB_6 の化学分析及び比重

4-1-2 格子定数

4-1-3 電気抵抗及び帯磁率

4-2 多結晶試料中の Gd^{3+} , Eu^{2+} の共鳴曲線

4-3 SrB_6 及び LaB_6 中の Gd^{3+} , Eu^{2+} の EPR

4-4 SmB_6 中の Gd^{3+} , Eu^{2+} の EPR

第五章 実験結果の考察

5-1 SrB_6 中の Gd^{3+} , Eu^{2+} の g 値及び線幅

5-1-1 g 値

5-1-2 双極子相互作用による幅

5-2 LaB_6 中の Gd^{3+} の g 値及び線幅

5-2-1 g 値及び線幅

5-2-2 Δg_0 , ΔH_0 の決定

5-3 SmB_6 中の Gd^{3+} , Eu^{2+} の EPR

5-3-1 SmB_6 中の Gd^{3+} , Eu^{2+} の g 値

A case. I の適用

B 4f 電子の寄与

— case II の適用

5-3-2 SmB_6 中の Gd^{3+} , Eu^{2+} の線幅

A case I の適用

B 4f 電子の寄与

結 論

SmB_6 中の Gd^{3+} , Eu^{2+} の g 値

SmB_6 中の Gd^{3+} , Eu^{2+} の線幅

謝 辞

参考文献

論文内容要旨

SmB_6 は興味ある物理的性質を示すことが報告されているが、ここでは Sm の原子価及び電気的、磁氣的性質について述べる。 SmB_6 中の Sm 核のメスバウアー効果のアイソマーシフトの値は、 Sm^{2+} と Sm^{3+} が 4 : 6 の割合で共存することを示している。電気抵抗は、1.6 K から 3 K 付近迄ゆるやかに減少するが、4 K 以上では変化が急激になり、50 K 付近迄の間に約 2 桁減少し、それ以上ではゆるやかに減少してゆく。帯磁率は低温でキュリー型の発散を示さず一定で、0.35 K 迄磁氣的整列を示さなかった。

Nickerson らは SmB_6 のホール効果の測定を行った。彼らは Sm^{3+} のまわりに 5 d 電子を局在化させることにより、 SmB_6 の電気的、磁氣的性質を説明するモデルを提出した。しかし 5 d 電子の局在化は、 LaB_6 の 5 d 電子が伝導電子となっていることから極めて無理であり、むしろ SmB_6 中では $4f^6$ と $4f^5 + 5d$ 伝導電子が共存していると考えねばならない。このように 5 d 電子が非局在化しながら低温で電気抵抗が増加することや、 $\text{Sm}^{3+}({}^6\text{H}_{5/2})$ が存在しながら低温でキュリー型の発散を示さないことは、上述した SmB_6 の特異な電子構造を反映しているものと思われる。

本研究では SmB_6 の電子構造についての知見を得るため、まず SmB_6 の非化学量論的組成と物理的性質の関連を調べる。また SmB_6 中の Gd^{3+} 、 Eu^{2+} の常磁性共鳴 (EPR) を測定し、 Gd^{3+} 、 Eu^{2+} をプローブとして SmB_6 の電子構造に関する更に詳細な知見を得ることも目的としている。 SmB_6 中の Gd^{3+} 、 Eu^{2+} の EPR の解析の基礎とするため、 SmB_6 の reference sample として非磁性半導体 SrB_6 及びパウリ常磁性を示す LaB_6 を選び、これらの物質中の Gd^{3+} 、 Eu^{2+} の EPR の測定も行う。

実験方法

EPR の装置は日本電子の JES-ME 型を用いた。1.4 K 以上の測定を行うためには空洞共振器及び温度制御装置を自作した。

SmB_6 、 LaB_6 、 GdB_6 はそれぞれ 99.9% の金属元素と B を直接反応させて作った。 EuB_6 は Eu_2O_3 と B より作った。 S+B_6 は CERAC/PURE 社より購入した。 SmB_6 の格子定数はデバイ・シェラー法により測定した。

分析による SmB_6 中の Sm の量の決定は、 SmB_6 を化学反応により Sm_2O_3 に変え、その重量を測定することにより行った。比重の測定には比重びんを用いた。帯磁率の測定は磁気天秤を用いて行った。電気抵抗は直流四端子法により測定した。

Sr B₆ 中の Gd³⁺, Eu²⁺ の EPR

Sr B₆ 中の ~1 % の Eu²⁺ の g 値は 4.2 K から 20 K の間で温度変化せず, 1.993 であった。又線幅 (ΔH) も同様に変化せず 90 G であった。~1 % Gd³⁺ の g, ΔH も上述の温度範囲内で変化しなかった。なお g は 1.994, ΔH は 48 G である。これらの g は Gd³⁺, Eu²⁺ (いずれも 4f⁷) が孤立して, 存在し, 周囲の陽イオンとの相互作用がない時の値であるが, ⁸S_{7/2} 状態から予想される値より小さくなっている。これはスピン-軌道相互作用を通じて励起状態が混じることによるものとして解析された。Gd³⁺ の ΔH の大きさ及び ΔH が温度変化しないことは, Gd³⁺ 間の双極子相互作用によるものとして説明された。しかし Eu²⁺ の ΔH はほぼ Gd³⁺ と同じ濃度にもかかわらず Gd³⁺ より広い。これは Eu 核との超微細相互作用を考慮に入れて説明された。

La B₆ 中の Gd³⁺ の EPR

La B₆ 中の Gd³⁺ の EPR は 1 %, 0.1 % の濃度で行った。1 % Gd³⁺ の g は 1.4 K から約 10 K まで温度変化せず 1.995, 0.1 % Gd³⁺ では 1.4 K から 4.2 K の間温度変化せず 2.005 であり, Sr B₆ 中の Gd³⁺ に比べて正に shift している。又濃度変化を示している。ΔH は温度に比例して増加し, 1 度当たりの増加の割合は濃度が薄くなると増加している。なお 1 % では前述の温度範囲で 4.1 (G/K), 0.1 % で 8.0 (G/K) である。このような g の shift (Δg) や, ΔH が温度に比例して増加するのは伝導電子のスピン(S)と Gd³⁺ のスピン (g_{J-1}) J との交換相互作用 (g_{J-1}) J_{S-f} (J・S) によるものと考えた。ここで J は Gd³⁺ の全角運動量, g_J は Gd³⁺ のランダウの g 値, J_{S-f} は交換相互作用の大きさである。Δg や ΔH の温度変化が濃度に依存することは Hasegawa model に基づいて考察した。その結果 J_{S-f} の目安として -0.015 eV を得た。

Sm B₆ 中の Gd³⁺, Eu²⁺ の EPR

Sm B₆ の化学分析及び密度測定の結果を表-1 に示す。ここで d_{exp} は測定値, d_x は化学分析の値及び格子定数から予想される密度である。№101 の組成は, 完全な Sm B₆ の密度が表にある様に 5.06 (g/cm³) であり, №101 中には X 線の測定より Sm B₆ の相しか確認できなかったの, ほぼ Sm B₆ と思われる。Sm B₆ 中に Eu²⁺, Gd³⁺ を入れる際プラズマジェットで再溶解するので Sm B₆ の組成が変化するか分析により調べたが, 余り変化は認められなかった。Sm B₆ の格子定数は表-2 に示す様に組成による明確な差は認められなかった。Sm B₆ の電気抵抗の温度変化を図-1 に示す。特徴は組成によらず低温で抵抗が増加することである。しかし化学量論的組成からのずれが大きい程 4.2 K の抵抗は小さくなり, 逆に室温付近の抵抗は上昇する。Sm B₆ の帯磁率を図-2 に示す。ここでは Sm 1 個当たりの帯磁率で示してあ

る。組成との関連で特徴的なことは、組成のずれが大きくなると低温で帯磁率の増加が見られることである。これは組成と共に Sm イオンがモーメントを持った状態に変化していくことを示している。

SmB₆ 中に Gd, Eu を～1%入れた試料の帯磁率を測定した結果、測定温度範囲内で Gd, Eu は常磁性状態であり、価数の変化を示さず、Gd³⁺ として 1.3%, Eu²⁺ として 0.23%含まれていることがわかった。なおこの SmB₆ (No 100) は帯磁率の温度変化の比較から No 101 とほぼ同じ組成、即ち SmB₆ と思われる。

SmB₆ 中の Gd³⁺, Eu²⁺ の EPR の結果及びその考察について述べる。Gd³⁺, Eu²⁺ の g の特徴は、Gd³⁺ の Δg が -0.07, Eu²⁺ の Δg が -0.06 でほとんど温度に無関係で、濃度にも依存しない。次に Δg への寄与として、伝導電子によるものと 4f 電子によるものの 2 つに分けて考察する。最初に述べた様に SmB₆ の電気抵抗は 4 K 付近から温度上昇と共に急激に減少している。これはホール係数の測定結果と合せて考えると、n-type のキャリアが増加するためである。このキャリア (伝導電子) からの寄与は計算の結果

$$\Delta g = - (A/k) J_{f-s} T^{\frac{1}{2}} e^{-E/kT}$$

であることがわかった。ここで A は温度 T によらない係数である。また E は activation energy, k はボルツマン定数である。この式を導く際、自由電子モデル即ち状態密度が $e^{\frac{1}{2}}$ に比例するとした。また E が温度に依存しないとした。E として我々の電気抵抗の測定結果より求めた 4.2 K をとり、A を計算するため LaB₆ の実験結果を参考にして伝導電子の有効質量を 1.0, $J_{s-f} = 0.1$ eV とおくと、 $T = 2.0$ K で $\Delta g = -0.007$ となり、実験値より 1 桁小さい。従ってこの機構は温度依存性及び大きさから考えて Δg を決める主要なものになり得ない。Sm の 4f 電子からの寄与は、計算の結果母体の帯磁率 X^L 及び交換相互作用の大きさに比例することがわかった。これを式に直すと、

$$\Delta g = -J_{eff} X^L Z_0 / N \mu_B^2$$

である。ここで、 J_{eff} は Sm のスピン S_L と常磁性イオンのスピン S_i の effective な交換相互作用、 Z_0 は最隣接格子点数、 N は全格子点数、 μ_B はボーア磁子である。 X^L として測定された帯磁率 (低温で 3.23×10^{-3} emu/mole) を用いると、 Δg を与える J_{eff} として、Eu²⁺ の場合 $J_{eff} = 1.2$ K, Gd³⁺ の場合 $J_{eff} = 1.4$ K となる。この機構によると図-2 に示す様に低温で SmB₆ の帯磁率は余り温度変化しないので Δg が温度変化しないのも理解できる。しかし SmB₆ の組成がずれると低温で帯磁率が増加するにもかかわらず、 Δg の温度変化が試料によらないのは理解できない。

SmB₆ 中の Gd³⁺ の ΔH は図-3 に示す様に 4 K 付近から急激に増加するが、10 K 付近から増加がゆるやかになる (この図では Gd³⁺ の ΔH の温度変化する部分が示してあり、温度によらない部分は示していない)。この急激な変化は同じ図に示されている電気抵抗の変化と似た点

がある。一方 Eu^{2+} の ΔH は図-3 に示す様に 10 K 付近から増加を始める。また Gd^{3+} , Eu^{2+} の ΔH の温度変化は濃度によって変化しない。 Δg と同様の仮定のもとに、温度と共に増加する伝導電子の ΔH への寄与を計算すると、

$$\Delta H = A^1 T^2 e^{-E/KT}$$

となる。ここで A^1 は温度に依存しない定数である。この結果を Eu^{2+} の EPR に適用してみた。 Δg を考察した際用いたと同じパラメーターを用いると $A^1 = 1.27 \text{ G/deg}^2$ となる。ここで用いたパラメーターは大き目のものであるが、実験と合わせるためには $A^1 = 3.55 \text{ G/deg}^2$ とせねばならない。 Gd^{3+} については Eu^{2+} と異なる温度変化を示しているので、上述の仮定及びパラメーターを用いる限り ΔH の温度変化は説明できない。 Sm のうち 40 % を占める 4f の励起状態の占有のゆらぎの ΔH への寄与を考察した (60 % を占める 4f⁵ + 5d 伝導電子のうち、4f⁵ の励起状態は 4f⁶ のそれより上にあると考えられるのでここでは無視する)。守谷、小幡の結果に基づきこの寄与を計算すると、低温では $J=0$ と $J=1$ のみ考慮して

$$\Delta H = a e^{-390/T} / (1 + 3e^{-390/T})$$

が得られた。但し、 $J=0$ と $J=1$ のエネルギー差を 390 K とした。しかし線幅の温度変化への寄与は係数 a が Sm カルコゲナイドの類推より小さいと考えられるので小さいと思われる。

今迄述べた如く、 ΔH の温度変化に関しては既存のモデルで説明できない。これは SmB₆ の特異な電子構造を反映していると思われる。

kasuya は 4f 電子が ΔH に寄与する機構として次のようなモデルを提唱した。彼は 4f を 100 k 位の幅を持つ非常に状態密度の高いバンドと考えた。また、このバンドの中にフェルミレベルが位置するとしている。このモデルに基づいて 4f バンドの ΔH の温度変化への寄与が計算され、図-3 の実線で示す様に Eu^{2+} の ΔH のゆるやかな増加を説明した。一方 Gd^{3+} の場合 4f バンドからの寄与もあるが、3価であるため 5d 伝導電子からの寄与が更に加わる。ただし状態密度はエネルギーによらず一定と仮定している。このモデルによれば、図-3 に実線で示す様に、 Gd^{3+} の ΔH の急激な増加を説明できる。一方 10 K 付近から ΔH の増加がゆるやかになるのは更に複雑なバンドの形を反映しているものと思われる。

結 論

SmB₆ は 2価と 3価の Sm イオンが共存するため複雑な物理的性質を示す。本研究では SmB₆ の電子構造に関する知見を得るため、まず SmB₆ の非化学量論的組成と物理的性質の関連について調べた。その結果、SmB₆ は非化学量論的組成においても依然として半導体的性質を示した。また非化学量論的 SmB₆ は低温で帯磁率が増加した。

本研究では、SmB₆ 中に Gd^{3+} , Eu^{2+} を入れこれらのイオンの常磁性共鳴を測定することにより、ミクロな立場から SmB₆ の電子構造に関する知見を得ることも目的とした。SmB₆

中の Gd^{3+} , Eu^{2+} , の Δg はそれぞれ -0.07 及び -0.06 で温度変化しなかった。この値から Sm の 4f 電子と常磁性イオンの交換相互作用の大きさとして, Gd^{3+} の場合 1.4 K, Eu^{2+} の場合 1.2 K を得た。SmB₆ 中の Gd^{3+} の線幅の増加は 4 K 付近から急激になり, 10 K 付近からゆるやかになる。一方 Eu^{2+} の方は 10 K 付近から線幅が増加する。これらの温度変化は Kasuya により提唱された SmB₆ の電子構造に関するモデルで説明された。

表-1 SmB₆ の密度

試料名	分 析 値	dexp (g/cm^3)	dx (g/cm^3)	d (g/cm^3)
101	Sm1.07 B ₆	5.0 ± 0.1	5.3	5.06
37	Sm0.87 B ₆	4.3 ± 0.1	4.6	(SmB ₆)
27	Sm0.69 B ₆	4.1 ± 0.1	4.0	

表-2 SmB₆ の格子定数

試料名	分 析 値	格子定数 (\AA)
101	Sm1.07 B ₆	4.134 ± 0.001
37	Sm0.87 B ₆	4.133 ± 0.001
27	Sm0.69 B ₆	4.132 ± 0.001

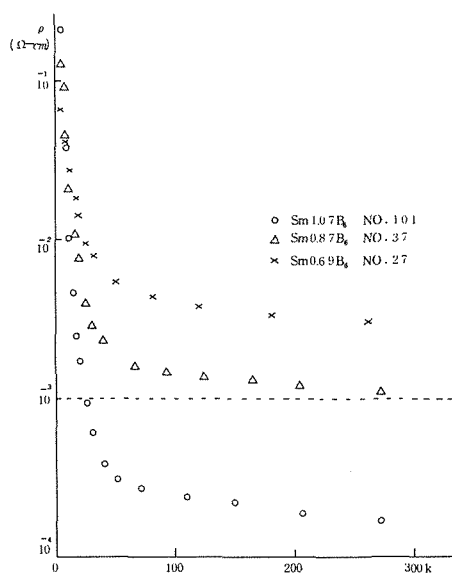


図-1 SmB₆ の電気抵抗の温度変化

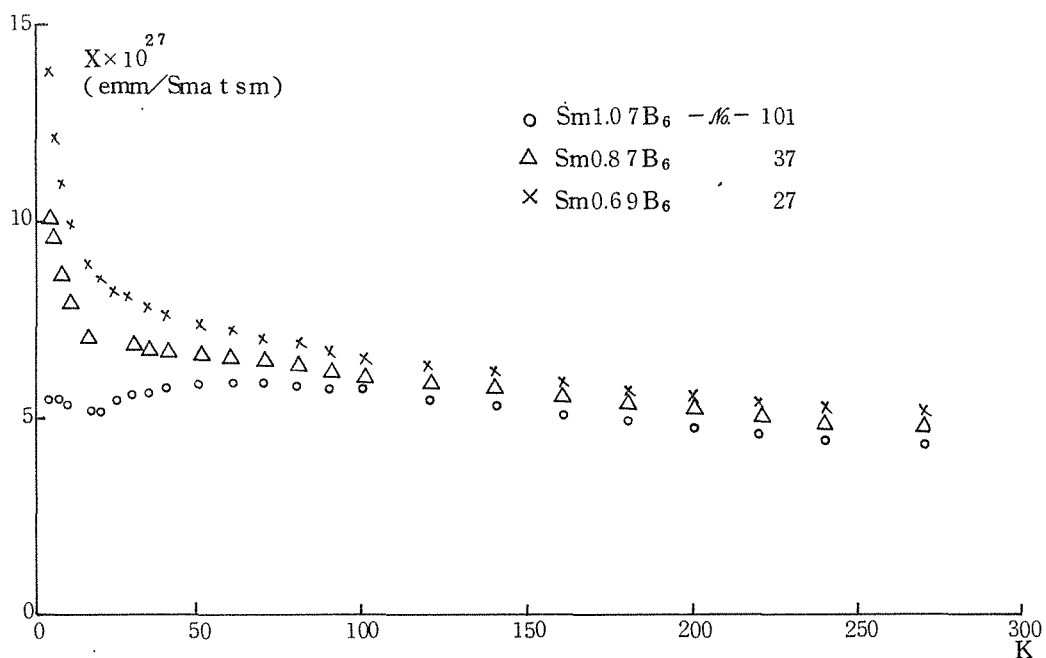


図-2 SmB_6 の帯磁率の温度変化

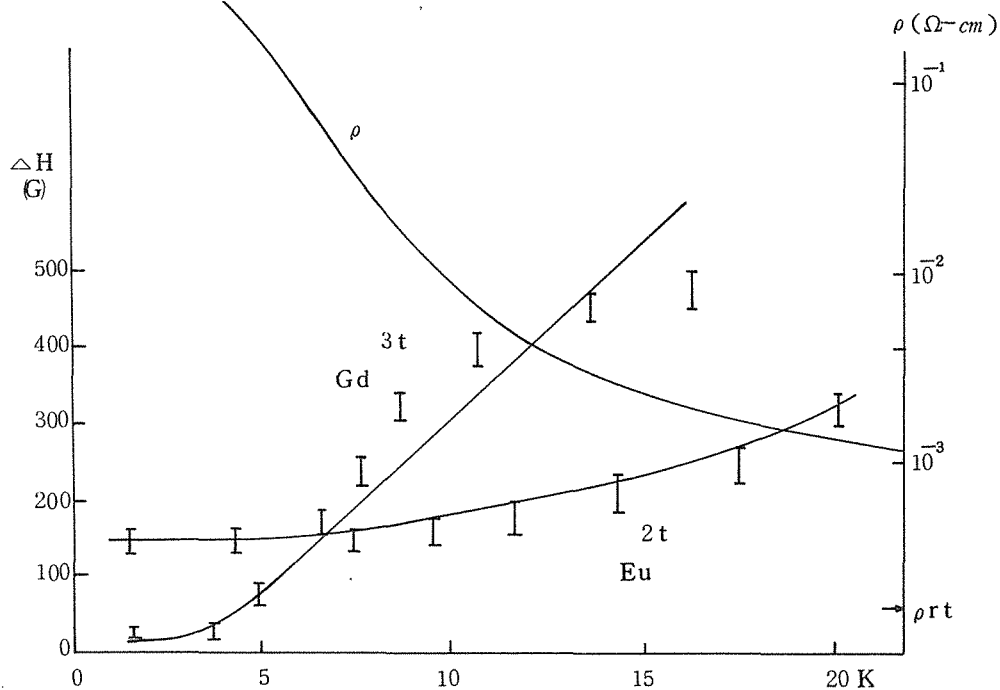


図-3 SmB_6 中の Gd, Eu の ΔH の温度変化及び

SmB_6 の電気抵抗の温度変化, Srt は室温での電気抵抗の値

論文審査の結果の要旨

SmB_6 は狭く強い相関を持った $4f$ 状態がフェルミ面上に存在して $4f^6$ と $4f^5$ が共存し、それらが $5d$ を主とする伝導電子との間に複雑な共鳴状態を作り、それに伴った各種の興味ある異常性質を示し、最近急速に理論実験両面よりの研究が行われているものである。

小島健一提出の論文に於ては、まず上記物質が Sm_xB_6 (但し $2/3 < x < 1$) なる広い領域にわたって非化学量論的組成を持つことに着目して、上記異常性質、特に電気伝導及び帯磁率が組成化によって、どの様に変化するかを詳細に調べ従来提出されてきたモデルと比較することにより、その不合理性を指摘した。次により詳細なミクロな電子状態を知るために Eu 及び Gd を少量に加えて、それらのスピン共鳴を観測し新たな異常現象を発見した。この異常現象のよりミクロな立場からの開明のため、非磁性絶縁体 SrB_6 及び金属 LaB_6 。中の Eu 及び Gd のスピン共鳴を観測して最も基本的な $s-f$ 及び $f-f$ 相互作用に関する知見を確立し、それを用いて SmB_6 。中に於る $4f^5 - 4f^6$ 共鳴、いわゆる荷電揺動による異常現象効果を調べた。このようにして得られた知見は、槽谷等によるこれらを統一的に説明するモデルの作成へと導いた。

以上、小島健一提出の論文は SmB_6 。中に於る複雑な $4f^5 - 4f^6$ 共鳴状態のミクロな電子状態に関する重要な新しい実験的情報を与えており、この方面の研究に重要な寄与をなした。よって本論文は理学博士の学位論文として合格と認める。